

日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 8月 7日

出願番号

Application Number:

特願2002-230136

[ST.10/C]:

[JP2002-230136]

出願人

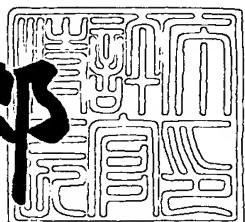
Applicant(s):

ソニー株式会社

2003年 5月 27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3039637

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 0190200306  
 【提出日】 平成14年 8月 7日  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【国際特許分類】 H01M 4/02  
 H01M 10/40

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
 内

【氏名】 西野 敬智

## 【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニー  
 福島株式会社内

【氏名】 谷崎 博章

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
 内

【氏名】 井上 弘

## 【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100110434

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 勝

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 076186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0011610

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 負極活物質及びその製造方法、並びに非水電解質電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する合金粉末がメカニカルミリング処理されて作製されたことを特徴とする負極活物質。

【請求項2】 上記合金粉末は、さらに第4周期の遷移元素から選ばれる少なくとも一種の元素を含有することを特徴とする請求項1記載の負極活物質。

【請求項3】 上記合金粉末は、上記Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素が加熱溶解され、液状化されて作製されたことを特徴とする請求項1記載の負極活物質。

【請求項4】 上記合金粉末はガスアトマイズ法により作製されたことを特徴とする請求項3記載の負極活物質。

【請求項5】 Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する粉末を含む原料が、90℃未満の反応温度でメカニカルアロイング処理されて作製されたことを特徴とする負極活物質。

【請求項6】 上記原料はさらに第4周期の遷移元素から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する粉末を含むことを特徴とする請求項5記載の負極活物質。

【請求項7】 酸素濃度が1重量%以下であることを特徴とする請求項5記載の負極活物質。

【請求項8】 上記メカニカルアロイング処理中の反応温度が85℃未満とされたことを特徴とする請求項5記載の負極活物質。

【請求項9】 Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する合金粉末にメカニカルミリング処理することを特徴とする負極活物質の製造方法。

【請求項10】 上記合金粉末はさらに第4周期の遷移元素から選ばれる少なくとも一種の元素を含有することを特徴とする請求項9記載の負極活物質の製造方法。

【請求項11】 ボールミルを用いて上記メカニカルミリング処理することを特徴とする請求項9記載の負極活物質の製造方法。

【請求項12】 アトライタを用いて上記メカニカルミリング処理することを特徴とする請求項9記載の負極活物質の製造方法。

【請求項13】 上記Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を加熱溶解し、液状化させて上記合金粉末を作製することを特徴とする請求項9記載の負極活物質の製造方法。

【請求項14】 ガスアトマイズ法により上記合金粉末を作製することを特徴とする請求項13記載の負極活物質の製造方法。

【請求項15】 Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する粉末を含む原料に、90℃未満の反応温度でメカニカルアロイング処理することを特徴とする負極活物質の製造方法。

【請求項16】 上記原料はさらに第4周期の遷移元素から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する粉末を含むことを特徴とする請求項15記載の負極活物質の製造方法。

【請求項17】 上記メカニカルアロイング処理中の反応温度を85℃未満とすることを特徴とする請求項15記載の負極活物質の製造方法。

【請求項18】 負極活物質を含有する負極と、正極と、非水電解質とを備える非水電解質電池であって、

上記負極活物質は、Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する合金粉末がメカニカルミリング処理されて作製されたことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項19】 上記合金粉末は、さらに第4周期の遷移元素から選ばれる少なくとも一種の元素を含有することを特徴とする請求項18記載の非水電解質電池。

【請求項20】 上記合金粉末は、上記Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素が加熱溶解され、液状化されて作製されたことを特徴とする請求項18記載の非水電解質電池。

【請求項21】 上記合金粉末はガスマトマイズ法により作製されたことを特徴とする請求項20記載の非水電解質電池。

【請求項22】 上記正極は、正極活物質としてリチウム化合物を含有することを特徴とする請求項18記載の非水電解質電池。

【請求項23】 二次電池であることを特徴とする請求項18記載の非水電解質電池。

【請求項24】 負極活物質を含有する負極と、正極と、非水電解質とを備える非水電解質電池であって、

上記負極活物質は、Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する粉末を含む原料が、90°C未満の反応温度でメカニカルアロイング処理されて作製されたことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項25】 上記原料はさらに第4周期の遷移元素から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する粉末を含むことを特徴とする請求項24記載の非水電解質電池。

【請求項26】 上記負極活物質の酸素濃度が1重量%以下であることを特徴とする請求項24記載の非水電解質電池。

【請求項27】 上記メカニカルアロイング処理中の反応温度が85°C未満とされたことを特徴とする請求項24記載の非水電解質電池。

【請求項28】 上記正極は、正極活物質としてリチウム化合物を含有することを特徴とする請求項24記載の非水電解質電池。

【請求項29】 二次電池であることを特徴とする請求項24記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する負極活物質及びその製造方法、並びにこの負極活物質を用いた非水電解質電池に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

電子機器の小型化に伴い、高エネルギー密度を有する二次電池の開発が要求されている。この要求に応える電池として、リチウム二次電池がある。しかしながらリチウム二次電池では充電時に負極上にリチウムがデンドライト析出し不活性化するため、サイクル寿命が短いという問題がある。

## 【0003】

この充放電サイクル特性を改善するものとして、いわゆるリチウムイオン二次電池が製品化されている。その負極には、黒鉛層間へのリチウムのインターカレーション反応を利用した黒鉛材料、又は細孔中へのリチウムのドープ・脱ドープ作用を応用した炭素質材料が用いられている。このため、リチウムイオン二次電池ではリチウムがデンドライト析出せず、サイクル寿命が長い。また、黒鉛材料や炭素質材料は空气中で安定であるため、工業的に生産する上でもメリットが大きい。

## 【0004】

しかしながらインターカレーションによる負極容量は、第1ステージ黒鉛層間化合物の組成である  $C_6Li$  に規定されるように上限が存在する。また、炭素質材料の微小な細孔構造を制御することは、工業的に困難であるとともに炭素質材料の比重の低下をもたらし、単位体積あたりの負極容量ひいては単位体積あたりの電池容量向上の有効手段とはなり得ない。ある種の低温焼成炭素質材料では  $1000 \text{ mA h/g}$  を越える負極放電容量を示すことが知られているが、対リチウム金属において  $0.8 \text{ V}$  以上の貴な電位で大きな容量を達成するために金属酸化物等を正極とする電池を構成した場合に、放電電圧が低下する等の問題がある。

## 【0005】

このような理由から、現状の炭素質材料を用いた負極活物質は今後のさらなる電子機器使用の長時間化、電源の高エネルギー密度化に対応することが困難と考えられ、さらなるリチウムのドープ・脱ドープ能力の大きい負極活物質が望まれている。

## 【0006】

上述したような要求のもと、高容量負極を達成する負極活物質として、Zn、Cd、Pb、Sn、Bi、Si、In、Sb、Ge等のようにリチウムと合金化する材料が広く研究されている。また、Li-Al合金や、米国特許第4950566号明細書に開示されるようにLi-Si合金等の研究もなされている。また、1つ以上の非金属元素を含む、炭素を除く4B族化合物を用いた負極活物質が、特開平11-102705号公報に開示されている。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述したZn、Cd、Pb、Sn、Bi、Si、In、Sb、Ge等の材料、Li-Al合金、Li-Si合金等、及び1つ以上の非金属元素を含む、炭素を除く4B族化合物はいずれもリチウムのドープ・脱ドープに伴って膨張・収縮するという性質を示すので、これを用いた電池においては充放電を繰り返すと負極が微粉化し、充放電サイクル特性が著しく劣化するという不都合が生じる。

#### 【0008】

充放電サイクル特性を改善するために、負極活物質中にリチウムのドープ・脱ドープに伴う膨張・収縮に関与しない元素を添加する等の方法がこれまでに検討されている。例えば、特開平6-325765号公報においては $Li_xSiO_y$  ( $x \geq 0, 2 > y > 0$ )、特開平7-230800号公報においては $Li_xSi_{1-y}M_yO_z$  ( $x \geq 0, 1 > y > 0, 2 > z > 0$ )、及び特開平7-288130号公報においてはLi-Al-Te系合金が開示される。

#### 【0009】

しかしながら、これらの方法によっても合金の膨張収縮に由来する充放電サイクル特性の劣化の改善は不十分であり、合金の特長を活かしきれていないのが実状である。

#### 【0010】

そこで本発明はこのような従来の問題点を解決するために提案されたものであり、合金材料に特徴的なリチウムのドープ・脱ドープに伴う膨張収縮を抑制可能な負極活物質及びその製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、

充放電に伴う負極の微粉化を抑制し、優れた充放電サイクル特性と高い放電容量とを両立することが可能な非水電解質電池を提供することを目的とする。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

上述の目的を達成するために、本発明の請求項1に係る負極活物質は、Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する合金粉末がメカニカルミリング処理されてなることを特徴とする。

## 【0012】

以上のような負極活物質は、Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する合金粉末をメカニカルミリング処理してなるので、メカニカルミリング処理を施さない場合と比較して比表面積が増大している。このため、負極活物質はリチウムのドープ・脱ドープに伴う膨張収縮が抑えられたものとなる。

## 【0013】

また、本発明の請求項5に係る負極活物質は、Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する粉末を含む原料が、90°C未満の反応温度でメカニカルアロイング処理されてなることを特徴とする。

## 【0014】

以上のような負極活物質は、Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する粉末を用いてメカニカルアロイング処理を行う際に、反応温度が90°C未満となるように制御されてなるので、リチウムのドープ・脱ドープに伴う膨張収縮が抑えられたものとなる。

## 【0015】

また、本発明の請求項9に係る負極活物質の製造方法は、Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する合金粉末にメカニカルミリング処理を施すことを特徴とする

## 【0016】

以上のような負極活物質の製造方法では、メカニカルミリング処理によってCを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する合金粉末の形状を変化させることで、リチウムのドープ・脱ドープに伴う膨張収縮が抑えられた負極活物質が得られる。

## 【0017】

また、本発明の請求項15に係る負極活物質の製造方法は、Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する粉末を含む原料に、90℃未満の反応温度でメカニカルアロイング処理を施すことを特徴とする。

## 【0018】

以上のような負極活物質の製造方法では、Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する粉末を用いてメカニカルアロイング処理を行う際に、反応温度が90℃未満となるように制御することで、リチウムのドープ・脱ドープに伴う膨張収縮が抑えられた負極活物質が得られる。

## 【0019】

また、本発明の請求項18に係る非水電解質電池は、負極活物質を含有する負極と、正極と、非水電解質とを備える非水電解質電池であって、上記負極活物質は、Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する合金粉末がメカニカルミリング処理されてなることを特徴とする。

## 【0020】

以上のような非水電解質電池は、メカニカルミリング処理によってCを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する合金粉末の形状を変化させることで、リチウムのドープ・脱ドープに伴う膨張収縮が抑えられた負極活物質が得られる。そしてこの負極活物質を用いた負極は、充放電サイクルを繰り返した場合であっても微粉化が抑制される。

## 【0021】

また、本発明の請求項24に係る非水電解質電池は、負極活物質を含有する負極と、正極と、非水電解質とを備える非水電解質電池であって、上記負極活物質は、Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する粉末を含む原料が、90℃未満の反応温度でメカニカルアロイング処理されてなることを特徴とする。

## 【0022】

以上のような非水電解質電池は、Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する粉末を用いてメカニカルアロイング処理を行う際に、反応温度が90℃未満となるように制御することで、リチウムのドープ・脱ドープに伴う膨張収縮が抑えられた負極活物質が得られる。そしてこの負極活物質を用いた負極は、充放電サイクルを繰り返した場合であっても微粉化が抑制される。

## 【0023】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を適用した負極活物質及びその製造方法、並びに非水電解質電池について詳細に説明する。

## 【0024】

本発明の負極活物質は、例えば非水電解液二次電池等の非水電解質電池の負極活物質として用いられるものであり、Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する合金である。ここでCを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群は、Si、Ge、Sn、Pb、B、Al、Ga及びInから構成される。また、本発明の負極活物質は、上記の元素に加えて、遷移元素の第4周期からなる群から選ばれる元素を含有していてもよい。ここで遷移元素の第4周期からなる群は、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu及びZnから構成される。

## 【0025】

そして、このような負極活物質は、上述したような元素を含む合金粉末にメカニカルミリング処理を施す方法、又は上述したような元素を含む原料にメカニカルアロイング処理を施すとともにメカニカルアロイング処理中の反応温度を制御

して合成する方法のいずれかによって製造されることで、合金材料で問題となるリチウムのドープ・脱ドープに伴う膨張収縮が抑制されたものとなる。

## 【0026】

なお、本明細書におけるメカニカルミリング処理とは、予め所望の組成の合金粉末を準備しておき、この合金粉末を機械的に攪拌する方法であり、形状の変化を生じうる程度の攪拌でよい。これに対して本明細書におけるメカニカルアロイニング処理とは、数種の原料となる粉末を機械的に攪拌して粉末の冷間圧着と破壊とを繰り返すことにより合金化を進め、所望の組成の合金粉末を作製する方法のことを指す。

## 【0027】

最初に、上述したような特定の元素を含む合金粉末にメカニカルミリング処理を施して負極活物質を製造する方法について説明する。

## 【0028】

先ず、Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する粉末、遷移元素の第4周期から選ばれる元素を含有する粉末等を所定量混合した原料を、加熱溶解し、溶融状態の原料を凝固させて合金粉末を作製する。具体的には、ガストマイズ法、水アトマイズ法等の各種アトマイズ法、双ロール等の各種ロール法、スプレー法等が挙げられる。また、固体の拡散を用いたメカニカルアロイニング法や、真空成膜法により合金を得ることも可能である。原料の溶解には、電気炉、高周波誘導加熱炉、アーク溶解炉等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。

## 【0029】

次に、得られた合金粉末に対してメカニカルミリング処理を施して、負極活物質の作製を完了する。メカニカルミリング処理には、例えば遊星ボールミル等のボールミル、例えばアジデータを付属したアトライタ等の攪拌式ミル等を用いることができる。

## 【0030】

以上のようにして得られる負極活物質は、特定の元素、すなわち、Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の

元素を含有する合金粉末にメカニカルミリング処理を施すことで扁平化のような形状の変化を生じ、比表面積が例えば2倍以上に拡大する。得られた負極活物質はリチウムのドープ・脱ドープに伴う膨張収縮が抑制されたものとなる。このため、本発明により作製された負極活物質を用いた負極は、合金の特長である高い負極容量を実現しつつ、充放電を繰り返したときの微粉化が抑制される。したがって、この負極活物質を用いた非水電解質電池は、高い放電容量を実現するとともに、充放電サイクル特性の大幅な向上が可能である。

#### 【0031】

次に、本発明の負極活物質を製造する他の方法、すなわち、上述したような特定の元素を含む原料にメカニカルアロイング処理を施して合金化するとともにメカニカルアロイング処理中の反応温度を制御して、負極活物質を製造する方法について説明する。

#### 【0032】

この方法では、原料として、Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する粉末、遷移元素の第4周期から選ばれる元素を含有する粉末を所定量秤量する。

#### 【0033】

次に、秤量した原料を反応容器中に投入し、メカニカルアロイング処理を行って合金化を進め、所望の合金組成を有する負極活物質を合成する。本発明では、メカニカルアロイング処理時の反応容器中の温度が90°C未満、好ましくは85°C未満で維持されるように、反応を制御する。メカニカルアロイング処理には、例えば遊星ボールミル等のボールミル、例えばアジテータを付属したアトライタ等の攪拌式ミル等を用いることができる。

#### 【0034】

以上のようにして得られる負極活物質は、特定の元素、すなわち、Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する合金粉末をメカニカルアロイング処理により合成する際に、反応容器内を従来に比べて低温に維持することにより、リチウムのドープ・脱ドープに伴う膨張収縮が抑制されたものとなる。このため、本発明により合成された負

極活物質を用いた負極は、合金の特長である高い負極容量を実現しつつ、充放電を繰り返したときの微粉化が抑制される。したがって、この負極活物質を用いた非水電解質電池は、高い放電容量を実現するとともに、充放電サイクル特性の大軒な向上が可能である。

## 【0035】

これに対して、反応容器中の温度制御を行わない場合には、合成する材料の種類によって発生する熱量が異なるため反応条件が曖昧となり、合成される負極活物質の品質低下を招く。また、反応容器中の温度が上記温度範囲を上回る場合には、リチウムのドープ・脱ドープに伴う膨張収縮の抑制効果が不十分な負極活物質が合成される。

## 【0036】

また、リチウムのドープ・脱ドープに伴う負極活物質の膨張収縮をより確実に抑制するためには、負極活物質中の酸素濃度が1重量%以下となるようにメカニカルアロイング処理を施すことが好ましい。

## 【0037】

以下、本発明によって製造された負極活物質を用いた非水電解液電池について、図1を参照しながら説明する。

## 【0038】

この非水電解液電池1は、負極2と、負極2を収容する負極缶3と、正極4と、正極4を収容する正極缶5と、正極4と負極2との間に配されたセパレータ6と、絶縁ガスケット7とを備え、負極缶3及び正極缶5内に非水電解液が充填されてなる。

## 【0039】

負極2は、負極集電体上に負極活物質を含有する負極活物質層が形成されてなる。負極集電体としては、例えばニッケル箔等が用いられる。負極活物質としては、上述したような方法で作製された合金系の負極活物質を用いる。

## 【0040】

負極缶3は、負極2を収容するものであり、また非水電解液電池1の外部負極となる。

## 【0041】

正極4は、正極集電体上に、正極活物質を含有する正極活物質層が形成される。正極集電体としては、例えばアルミニウム箔が用いられる。

## 【0042】

正極4は、充分なリチウムを含んでいることが好ましく、例えば正極活物質として一般式 $Li_xMO_2$ 、 $Li_xM_2O_4$ （ただし、MはCo、Ni、Mnの少なくとも1種を表し、 $0 < x < 1$ である。）で表されるリチウム複合金属酸化物や、リチウムを含んだ層間化合物等のリチウム化合物が好適に用いられる。

## 【0043】

リチウム複合金属酸化物は、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物、又は水酸化物と、コバルト、マンガン、ニッケル等の炭酸塩、硝酸塩、酸化物、又は水酸化物とを所望の組成に応じて粉碎混合し、酸素雰囲気下で $600^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$ の温度範囲で焼成することにより調製することができる。

## 【0044】

正極活物質層に含有される結着剤としては、この種の非水電解液電池の正極活物質層の結着剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

## 【0045】

正極缶5は、正極4を収容するものであり、また、非水電解液電池1の外部正極となる。

## 【0046】

セパレータ6は、正極4と負極2とを離間させるものであり、この種の非水電解液電池のセパレータとして通常用いられている公知の材料を用いることができる、例えばポリプロピレン等の高分子フィルムが用いられる。また、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、セパレータ6の厚みはできるだけ薄いことが必要である。具体的には、セパレータ6の厚みは例えば $50 \mu m$ 以下が適当である。

## 【0047】

絶縁ガスケット7は、負極缶3に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガス

ケット7は、負極缶3及び正極缶5内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである。

## 【0048】

非水電解液としては、非プロトン性非水溶媒に電解質を溶解させた溶液が用いられる。

## 【0049】

非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、アニソール、酢酸エステル、プロピオン酸エステル等を使用することができる。また、上述したような非水溶媒は1種類を単独で用いても、2種類以上を混合して使用してもよい。

## 【0050】

また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 等のリチウム塩を使用することができる。

## 【0051】

そして、上述のようにして得られた負極活物質を用いた非水電解液電池1は、例えばつぎのようにして製造される。

## 【0052】

負極2としては、まず、上述のようにして得られた負極活物質と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの負極合剤を調製する。次に、得られた負極合剤を負極集電体上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより負極2が作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

## 【0053】

正極4としては、まず、正極活物質と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの正極合剤を調製する。次に、得られた正極合剤を正極集電体上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより正極4が作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

## 【0054】

非水電解液は、電解質塩を非水溶媒中に溶解することにより調製される。

## 【0055】

そして、負極2を負極缶3に収容し、正極4を正極缶5に収容し、負極2と正極4との間に、ポリプロピレン製多孔質膜等からなるセパレータ6を配する。負極缶3及び正極缶5内に非水電解液を注入し、絶縁ガスケット7を介して負極缶3と正極缶5とをかしめて固定することにより、非水電解液電池1が完成する。

## 【0056】

以上のように製造される非水電解液電池1は、合金粉末にメカニカルミリング処理を施すか、又はメカニカルアロイング処理を行うとともに反応温度を90℃未満として得た負極活物質を用いているので、負極の微粉化が抑制されており、優れた充放電サイクル特性を実現することが可能となる。また、この非水電解液電池1は、高い負極容量を示す負極活物質を用いているので、高い放電容量を実現したものとなる。

## 【0057】

なお、上述した実施の形態では非水電解質として非水電解液を用いた非水電解液電池1を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、導電性高分子化合物の単体又は混合物を含有する高分子固体電解質を用いた固体電解質電池や、膨潤溶媒を含有するゲル状の固体電解質を用いたゲル状電解質電池についても適用可能である。

## 【0058】

上記の高分子固体電解質やゲル状電解質に含有される導電性高分子化合物として具体的には、シリコン、アクリル、アクリロニトリル、ポリフオスファゼン変性ポリマ、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、フッ素系ポリ

マ又はこれらの化合物の複合ポリマや架橋ポリマ、変性ポリマ等が挙げられる。

上記フッ素系ポリマとしては、ポリ（ビニリデンフルオライド）、ポリ（ビニリデンフルオライド-*c*o-ヘキサフルオロプロピレン）、ポリ（ビニリデンフルオライド-*c*o-テトラフルオロエチレン）、ポリ（ビニリデンフルオライド-*c*o-トリフルオリエチレン）等が挙げられる。

#### 【0059】

また、上述した実施の形態では、コイン型電池を例に挙げて説明したが、本発明の電池は、円筒型、角型、ボタン型等、その形状については特に限定されることなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

#### 【0060】

また、本発明は上述の記載に限定されることはなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において適宜変更可能である。

#### 【0061】

##### 【実施例】

以下、本発明を適用した具体的な実施例について、実験結果に基づいて説明する。

#### 【0062】

##### ＜実験1＞

実験1ではメカニカルミリングによって負極活物質を作製し、作製された負極活物質を用いて非水電解質電池の充放電サイクル特性を評価した。

#### 【0063】

##### 実施例1

先ず、以下のようにして負極活物質を作製した。高周波溶解炉に所定量のCu及びSnを投入し、溶解後、Ar雰囲気下で噴霧し、組成がCu55重量%、Sn45重量%である粉末材料を得た。

#### 【0064】

次に、得られた粉末材料に対して三井鉱山製乾式アトライタMA1Dでメカニカルミリング処理を行った。用いたアトライタ装置11は、図2に示すように、粉碎タンク12と、粉碎タンク12の周囲に取り付けられたジャケット13と、

ジャケット13に冷却水を供給する冷却水入口14と、冷却水を排出する冷却水出口15と、置換ガスをシールするガスシール16と、外部駆動系からの回転を伝えるアーム軸17と、アーム軸17に取り付けられたアジデータアーム18と、合成された粉末を外部へ取り出すための排出スクリーン20とを備えるものである。

## 【0065】

メカニカルミリング処理は、この粉末材料1kgを粉碎タンク12内にAr雰囲気下で投入し、さらにミリングメディア19として直径約9mmの硬質Cr鋼玉を18.0kg、同様にAr雰囲気下で投入した。そして、アジデータアーム18の回転速度を毎分200回転になるように設定し、1時間、メカニカルミリング処理を行った。

## 【0066】

反応終了後、粉碎タンク12から粉末を取り出し、200メッシュのふるいを通して粗粉を取り除き、負極活物質を得た。

## 【0067】

ここで、メカニカルミリング前の粉末と、メカニカルミリング後の負極活物質の電子顕微鏡写真を、それぞれ図3及び図4に示す。図3及び図4から明らかのように、メカニカルミリング処理前に球状だった粉末は、処理後に扁平化し、形状が明らかに変化したことがわかる。

## 【0068】

また、メカニカルミリング前の粉末と、メカニカルミリング後の負極活物質とに対してキャリアガスをヘリウム、吸着質を窒素とし BET一点式にて比表面積を測定した。この結果、メカニカルミリング後の負極活物質の比表面積は、メカニカルミリング前の粉末に比べて4.6倍であった。

## 【0069】

次に、得られた負極活物質を用いて評価用のコイン型電池を組み立てた。合成された負極活物質を50重量%、導電助材として人造黒鉛を45重量%、結着材としてポリフッ化ビニリデンを5重量%となるように混合して負極合材を調製し、N-メチル-2-ピロリドンに分散することによりスラリー状とした。このス

ラリーを厚さ  $1.5 \mu\text{m}$  の銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径が約  $1.5 \text{ mm}$  の円形状に打ち抜き、プレス機で圧縮することにより試験極を得た。

#### 【0070】

また、対極として直径が約  $1.6 \text{ mm}$  の金属リチウムを用意した。セパレータとしてポリプロピレン製の多孔質膜を用意した。電解液としては、炭酸エチレン及び炭酸エチルメチルを等モル混合した混合溶媒に対して、6フッ化リン酸リチウムを1モル／1の割合で溶解したものを用意した。

#### 【0071】

そして、対極を負極缶に収容し、試験極を正極缶に収容し、対極と試験極との間にセパレータを配した。次いで、負極缶及び正極缶に電解液を注入し、絶縁ガスケットを介して負極缶と正極缶とをかしめて固定することにより、直径が約  $2.0 \text{ mm}$ 、厚さが約  $1.6 \text{ mm}$  の評価用コイン型電池を得た。

#### 【0072】

##### 実施例2

組成が Fe 23 重量%、Sn 77 重量% である合金粉末に対してメカニカルミリング処理を施して作製した負極活性物質を用いたこと以外は、実施例1と同様にして評価用コイン型電池を得た。

#### 【0073】

##### 実施例3

組成が Co 31 重量%、Sn 69 重量% である合金粉末に対してメカニカルミリング処理を施して作製した負極活性物質を用いたこと以外は、実施例1と同様にして評価用コイン型電池を得た。

#### 【0074】

##### 実施例4

組成が Cu 60 重量%、In 20 重量%、Sn 20 重量% である合金粉末に対してメカニカルミリング処理を施して作製した負極活性物質を用いたこと以外は、実施例1と同様にして評価用コイン型電池を得た。

#### 【0075】

##### 実施例5

組成がC 0 2 3 重量%、S n 7 2 重量%、A 1 5 重量%である合金粉末に対してメカニカルミリング処理を施して作製した負極活物質を用いたこと以外は、実施例1と同様にして評価用コイン型電池を得た。

## 【0076】

比較例1

合金粉末に対してメカニカルミリング処理を施さずにそのまま負極活物質として用いたこと以外は、実施例1と同様にして評価用コイン型電池を得た。

## 【0077】

比較例2

合金粉末に対してメカニカルミリング処理を施さずにそのまま負極活物質として用いたこと以外は、実施例2と同様にして評価用コイン型電池を得た。

## 【0078】

比較例3

合金粉末に対してメカニカルミリング処理を施さずにそのまま負極活物質として用いたこと以外は、実施例3と同様にして評価用コイン型電池を得た。

## 【0079】

比較例4

合金粉末に対してメカニカルミリング処理を施さずにそのまま負極活物質として用いたこと以外は、実施例4と同様にして評価用コイン型電池を得た。

## 【0080】

比較例5

合金粉末に対してメカニカルミリング処理を施さずにそのまま負極活物質として用いたこと以外は、実施例5と同様にして評価用コイン型電池を得た。

## 【0081】

以上のように作製された評価用の電池に対して、以下のようにして充放電試験を行い、充放電サイクル特性を評価した。

## 【0082】

先ず、評価用電池に対して1 mAによる定電流で充電を行い、電池電圧が10 mVに到達した時点で、10 mVでの定電圧による充電に切り替えた。定電圧で

の充電終了は、充電時の電流が  $20 \mu A$  に到達するまでとした。次に、 $1 \text{ mA}$  の定電流放電を電池電圧が  $1.2 \text{ V}$  に到達するまで行った。そして、充放電サイクル特性の評価は、1サイクル目の放電容量に対する10サイクル目の放電容量の割合（維持率）により行った。結果を下記の表1に示す。

## 【0083】

【表1】

	第一元素	組成(重量%)	第二元素	組成(重量%)	第三元素	組成(重量%)	ミリング処理	容量維持率(%)
実施例1	Cu	55	Sn	45	-	-	あり	82
実施例2	Fe	23	Sn	77	-	-	あり	83
実施例3	Co	31	Sn	69	-	-	あり	82
実施例4	Cu	60	In	20	Si	20	あり	80
実施例5	Co	23	Sn	72	Al	5	あり	85
比較例1	Cu	55	Sn	45	-	-	なし	64
比較例2	Fe	23	Sn	77	-	-	なし	48
比較例3	Co	31	Sn	69	-	-	なし	51
比較例4	Cu	60	In	20	Si	20	なし	60
比較例5	Co	23	Sn	72	Al	5	なし	70

## 【0084】

以上の表1から明らかなように、実施例1～実施例5は、比較例1～比較例5に比べて高い容量維持率を示していることから、合金粉末にメカニカルミリング処理を施すことによって、非水電解質電池の負極に用いられたときに優れた充放電サイクル特性を示す負極活物質を作製できることがわかった。

## 【0085】

## &lt;実験2&gt;

実験2ではメカニカルアロイング処理によって負極活物質を合成し、合成された負極活物質を用いて非水電解質電池の充放電サイクル特性を評価した。

## 【0086】

実施例6

先ず、以下のようにして負極活物質を作製した。高周波溶解炉に所定量のCu及びSnを投入し、溶解後、Ar雰囲気下で噴霧し、組成がCu55重量%、Sn45重量%である粉末材料を得た。

## 【0087】

先ず、Cu粉末を55重量%、Sn粉末を45重量%となるように原料となる粉末1kgを正確に秤量し、実験1で用いたアトライタ装置11の粉碎タンク12内に投入した。ミリングメディア19としては、直径約9mmの硬質Cr鋼玉を18.0kg用いた。

## 【0088】

そして、この粉末に対してメカニカルアロイング処理を施した。粉碎タンク12内をAr雰囲気に置換し、アジテータアーム18の回転速度を毎分200回転になるように設定した。運転時間は、10分運転、10分休止を繰り返して、運転時間の合計が8時間となるようにした。また、この運転中、ジャケット13の温度を制御することで反応温度を制御し、粉碎タンク12内が90℃を越えないこと、具体的には最高到達温度が84℃であったことを確認した。

## 【0089】

反応終了後、粉碎タンク12を例えば室温まで冷却してから粉末を取り出し、200メッシュのふるいを通して粗粉を取り除き、負極活物質を得た。

## 【0090】

この負極活物質中の酸素濃度を、酸素・窒素分析装置（堀場製作所製、商品名EMGA-650）を用いて以下のように測定した。先ず、試料として合成された負極活物質30mgを正確に秤量し、この装置専用の約0.3gのNiペレットにこの粉末を封入し、正常なラジオペンチにてこのカプセルを封止した。試料の溶解には、本装置専用の黒鉛るつぼを用いた。なお、ガス発生を促進させるために、Snペレット約0.5gを溶解時に黒鉛るつぼ中に入れている。黒鉛るつぼ及びSnペレットの両方とも、試料分析前に予め脱ガスを行っている。測定雰囲気は、Heガス99.99%以上とした。測定に際しては、黒鉛るつぼを300°C近くまで加熱することで材料中の酸素を一酸化炭素に変え、これを高感度型非分散赤外線検出器で検出し、材料中の酸素濃度を測定した。なお、測定前に酸素濃度が既知の材料を用いて装置を校正しておき、校正された状態で実際の試料の測定を実施した。

## 【0091】

次に、実験1の実施例1と同様に、得られた負極活物質を用いて直径が約20mm、厚さが約1.6mmの評価用コイン型電池を組み立てた。

## 【0092】

実施例7

原料としてFe粉末が23重量%、Sn粉末が77重量%である粉末1kgを用い、メカニカルアロイング処理を施して作製した負極活物質を用いたこと以外は、実施例6と同様にして評価用コイン型電池を得た。なお、粉碎タンク12内の最高到達温度は77°Cであった。

## 【0093】

実施例8

原料としてCo粉末が31重量%、Sn粉末が69重量%である粉末1kgを用い、メカニカルアロイング処理を施して作製した負極活物質を用いたこと以外は、実施例6と同様にして評価用コイン型電池を得た。なお、粉碎タンク12内の最高到達温度は81°Cであった。

## 【0094】

実施例9

原料としてCu粉末が60重量%、In粉末が20重量%、Si粉末が20重量%である粉末1kgを用い、メカニカルアロイング処理を施して作製した負極活物質を用いたこと以外は、実施例6と同様にして評価用コイン型電池を得た。なお、粉碎タンク12内の最高到達温度は82°Cであった。

## 【0095】

実施例10

原料としてCo粉末が23重量%、Sn粉末が72重量%、Al粉末が5重量%である粉末1kgを用い、メカニカルアロイング処理を施して作製した負極活物質を用いたこと以外は、実施例6と同様にして評価用コイン型電池を得た。なお、粉碎タンク12内の最高到達温度は80°Cであった。

## 【0096】

比較例6

メカニカルアロイング処理時に休止時間を入れずに連続運転を行って合成した

負極活物質を用いたこと以外は、実施例6と同様にして評価用コイン型電池を作製した。なお、粉碎タンク12内の最高到達温度は98℃であった。

## 【0097】

比較例7

メカニカルアロイング処理時に休止時間を入れずに連続運転を行って合成した負極活物質を用いたこと以外は、実施例7と同様にして評価用コイン型電池を作製した。なお、粉碎タンク12内の最高到達温度は105℃であった。

## 【0098】

比較例8

メカニカルアロイング処理時に休止時間を入れずに連続運転を行って合成した負極活物質を用いたこと以外は、実施例8と同様にして評価用コイン型電池を作製した。なお、粉碎タンク12内の最高到達温度は102℃であった。

## 【0099】

比較例9

メカニカルアロイング処理時に休止時間を入れずに連続運転を行って合成した負極活物質を用いたこと以外は、実施例9と同様にして評価用コイン型電池を作製した。なお、粉碎タンク12内の最高到達温度は114℃であった。

## 【0100】

比較例10

メカニカルアロイング処理時に休止時間を入れずに連続運転を行って合成した負極活物質を用いたこと以外は、実施例10と同様にして評価用コイン型電池を作製した。なお、粉碎タンク12内の最高到達温度は106℃であった。

## 【0101】

以上のように作製された評価用の電池に対して実験1と同様にして充放電試験を行い、充放電サイクル特性を評価した。結果を下記の表2に示す。また、負極活物質中の酸素濃度の測定結果を併せて表2に示す。

## 【0102】

【表2】

	第一元素	組成(重量%)	第二元素	組成(重量%)	第三元素	組成(重量%)	容器内最高到達温度(%)	容量維持率(%)	酸素濃度(重量%)
実施例6	Cu	55	Sn	45	-	-	84	82	0.839
実施例7	Fe	23	Sn	77	-	-	77	80	0.955
実施例8	Co	31	Sn	69	-	-	81	86	0.458
実施例9	Cu	60	In	20	Si	20	82	83	0.910
実施例10	Co	23	Sn	72	Al	5	80	90	0.302
比較例6	Cu	55	Sn	45	-	-	98	64	2.776
比較例7	Fe	23	Sn	77	-	-	105	59	4.233
比較例8	Co	31	Sn	69	-	-	102	72	1.464
比較例9	Cu	60	In	20	Si	20	114	60	3.176
比較例10	Co	23	Sn	72	Al	5	106	80	1.311

## 【0103】

以上の表2から明らかなように、実施例6～実施例10は、比較例10に比べて高い容量維持率を示していることから、メカニカルアロイング処理を施す際に反応温度を90℃未満、好ましくは85℃未満とすることで、非水電解質電池の負極に用いられたときに優れた充放電サイクル特性を示す負極活物質を合成できることができた。

## 【0104】

また、実施例6～実施例10では負極活物質中の酸素濃度が1重量%以下であることから、負極活物質中の酸素濃度を以上のように規定することで、充放電サイクル特性の向上効果をより確実に得られることがわかる。

## 【0105】

## 【発明の効果】

以上の説明からも明らかなように、本発明に係る負極活物質においては、メカニカルミリング処理によって合金粉末の形状が変化するように作製されるため、リチウムのドープ・脱ドープに伴う膨張収縮を抑制することができる。

## 【0106】

また、本発明に係る負極活物質においては、原料となる粉末を用いてメカニカルアロイング処理を行う際に反応温度が90℃未満となるように作製されるため、リチウムのドープ・脱ドープに伴う膨張収縮を抑制することができる。

## 【0107】

また、本発明に係る負極活物質の製造方法によれば、メカニカルミリング処理によって合金粉末の形状を変化させることで、リチウムのドープ・脱ドープに伴う膨張収縮が抑えられた負極活物質を製造することができる。また、この負極活物質を用いることで充放電サイクル特性に優れるとともに、高い放電容量を示す非水電解質電池を実現することができる。

## 【0108】

また、本発明に係る負極活物質の製造方法によれば、原料となる粉末を用いてメカニカルアロイング処理を行う際に、反応温度が90°C未満となるように制御することで、リチウムのドープ・脱ドープに伴う膨張収縮が抑えられた負極活物質を製造することができる。また、この負極活物質を用いることで充放電サイクル特性に優れるとともに、高い放電容量を示す非水電解質電池を実現することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明により合成された負極活物質を用いた非水電解質電池の一例を示す概略断面図である。

## 【図2】

負極活物質の合成に用いるアトライタ装置の一部を切り欠いて示す斜視断面図である。

## 【図3】

メカニカルミリング前の負極活物質を示す電子顕微鏡写真である。

## 【図4】

メカニカルミリング後の負極活物質を示す電子顕微鏡写真である。

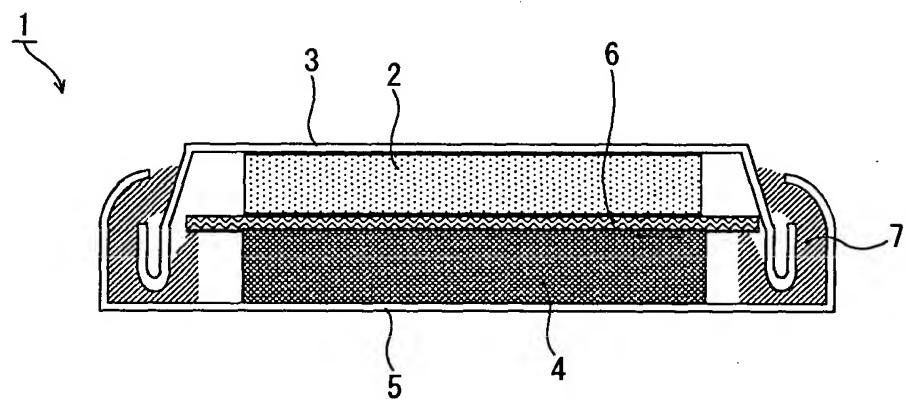
## 【符号の説明】

- 1 非水電解液電池
- 2 負極
- 3 負極缶
- 4 正極

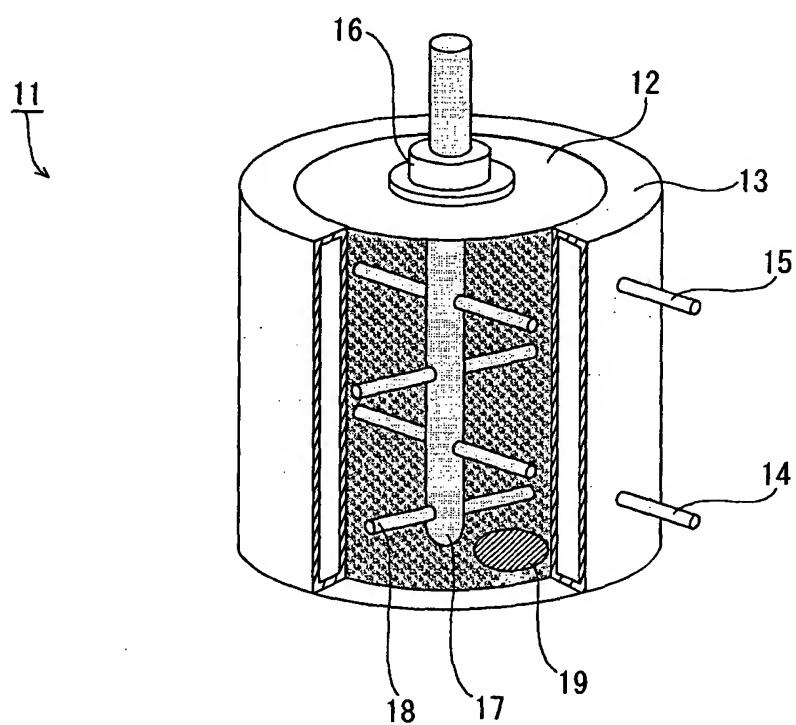
- 5 正極缶
- 6 セパレータ
- 7 絶縁ガスケット

【書類名】 図面

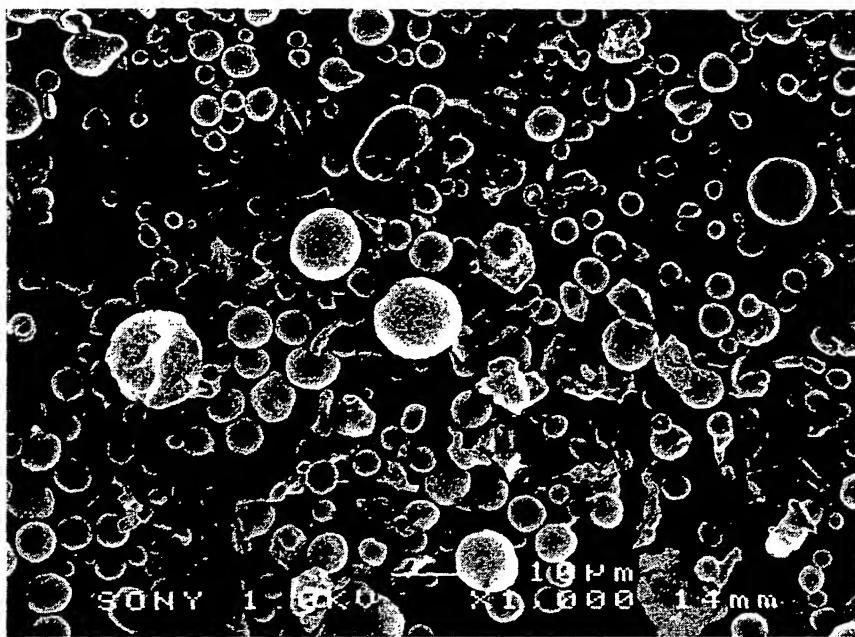
【図1】



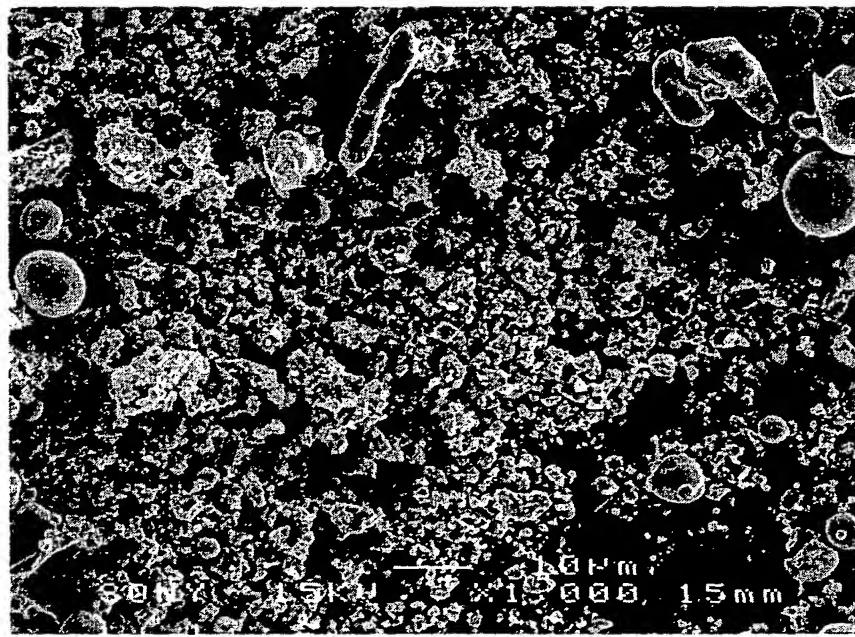
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 合金材料に特徴的なリチウムのドープ・脱ドープに伴う膨張収縮を抑制することで充放電に伴う負極の微粉化を抑制し、優れた充放電サイクル特性と高い放電容量とを両立する。

【解決手段】 Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する合金粉末にメカニカルミリング処理を施して負極活物質を得る。または、Cを除く14族元素、及びT1を除く13族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する粉末を含む原料に、90℃未満の反応温度でメカニカルアロイング処理を施して負極活物質を得る

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名 ソニー株式会社